

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73495

(P2003-73495A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 J 9/18	C F D	C 0 8 J 9/18	C F D 4 F 0 7 4
	Z B P		Z B P
// C 0 8 L 67:04		C 0 8 L 67:04	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-262255(P2001-262255)

(22)出願日 平成13年8月30日(2001.8.30)

(71)出願人 000131810

株式会社ジェイエスピー

東京都千代田区内幸町2-1-1 飯野ビル

(72)発明者 篠原 充

栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジェイエスピー鹿沼研究所内

(72)発明者 常盤 知生

栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジェイエスピー鹿沼研究所内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ乳酸発泡性粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 成形型形状再現性、発泡粒子融着性の良好な発泡粒子を得ることができる発泡性に優れたポリ乳酸発泡性粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸を主成分とし、示差走査熱量測

$3 < \text{雰囲気温度} [^{\circ}\text{C}] \leq -2.5X + 55$

〔式中、Xは樹脂粒子への二酸化炭素の含浸量(重量

定における発熱量が1.5 J/g以上の樹脂粒子に、二酸化炭素を下記式(1)を満足する雰囲気温度[ $^{\circ}\text{C}$ ]にて含浸させることを特徴とするポリ乳酸発泡性粒子の製造方法。

【数2】

(1)

%)を示す〕。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸を主成分とし、示差走査熱量測定における発熱量が15 J/g以上の樹脂粒子に、二酸化炭素を下記式(1)を満足する雰囲気温度[℃]にて\*

$$3 < \text{雰囲気温度} [^\circ\text{C}] \leq -2.5X + 55$$

(1)

〔式中、Xは樹脂粒子への二酸化炭素の含浸量(重量%)を示す〕

【請求項2】 該樹脂粒子への二酸化炭素の含浸量が、2.5～20重量%であることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸発泡性粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微生物分解性を有するポリ乳酸発泡性粒子の製造方法に関する。更に詳しくは成形型形状再現性、発泡粒子融着性に優れる発泡粒子を得ることができる発泡性の良好なポリ乳酸発泡性粒子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂からなる発泡粒子成形体は、包装用緩衝材、農産箱、魚箱、自動車部材、建築材料、土木材料等幅広く使用されている。しかしながら、これらの発泡粒子成形体は、使用後、自然環境下で放置された場合に微生物により殆ど分解されないため、ごみ散乱による環境破壊の問題を引き起こす虞がある。一方、微生物により分解される樹脂の研究もなされており、これまでに、例えば外科用の縫合糸としてポリ乳酸からなる微生物分解性樹脂等が実用化され長年の実績をおさめている。また、近年、ポリ乳酸の原料である乳酸がとうもろこし等を原材料として発酵法によって大量且つ安価に製造できるようになってきている。そこで、実用性、人体安全性、微生物分解性において実績をおさめているポリ乳酸からなる発泡体に関する先行技術としては、特表平5-508669号、特開平4-304244号、特開平5-139435号、特開平5-140361号、特開平9-263651号等の押出発泡体に関するもの、特開平5-170965号、特開平5-170966号、特開2000-136261号等の発泡粒子に関するものが挙げられる。上記ポリ乳酸発泡体に関する先行技術において、※40

$$3 < \text{雰囲気温度} [^\circ\text{C}] \leq -2.5X + 55$$

(1)

〔式中、Xは樹脂粒子への二酸化炭素の含浸量(重量%)を示す〕

(2) 該樹脂粒子への二酸化炭素の含浸量が、2.5～20重量%であることを特徴とする前記(1)に記載のポリ乳酸発泡性粒子の製造方法。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明において、成形材料として用いるポリ乳酸を主成分とする樹脂からなる発泡性粒子(以下、単に発泡性粒子ともいう)は、ポリ乳酸樹脂を★50

\*含浸させることを特徴とするポリ乳酸発泡性粒子の製造方法。

## 【数1】

※特に発泡粒子に関するものは、形状的な制約を比較的受けずに所望の形状の発泡体を得ることができ、軽量性、緩衝性、断熱性などの目的に応じた物性設計も容易であるため実用性のあるものとして特に有望である。しかし、従来のポリ乳酸からなる発泡粒子成形体は、発泡性樹脂粒子を金型内に充填し熱風により該樹脂粒子を発泡させると同時に粒子同士を相互に融着したものであり、発泡粒子同士の融着性が不十分なものであり、機械的物性に劣るものであった。このような課題を解決するために特開2000-136261号公報には発泡性樹脂粒子の結晶化度を0～20%に調整することが記載されているが、この公報に記載の揮発型発泡剤の含浸温度によって結晶化度を調整する方法では、目的とする発泡性樹脂粒子を得ることができないことがあった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、成形型形状再現性、発泡粒子融着性の良好な発泡粒子を得ることができる発泡性に優れたポリ乳酸発泡性粒子の製造方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するためにポリ乳酸発泡性粒子の製造方法について鋭意検討した結果、ポリ乳酸を主成分とする樹脂において、二酸化炭素を発泡剤として用い、この発泡剤の樹脂粒子に対する含浸量と該発泡剤含浸時の雰囲気温度との関係がある条件を満足している場合に、成形型形状再現性、発泡粒子融着性の良好なポリ乳酸発泡性粒子を得ることができる発泡性に優れたポリ乳酸発泡性粒子となることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、以下に示す方法が提供される。

(1) ポリ乳酸を主成分とし、示差走査熱量測定における発熱量が15 J/g以上の樹脂粒子に、二酸化炭素を下記式(1)を満足する雰囲気温度[℃]にて含浸させることを特徴とするポリ乳酸発泡性粒子の製造方法。

## 【数2】

(1)

★主成分とする基材樹脂から作製された樹脂粒子に発泡剤として二酸化炭素を含浸させることにより製造される。前記基材樹脂の主成分となるポリ乳酸とは、重合に供するモノマーの重量に換算して、乳酸成分を50重量%以上含むポリマーを言う。このものには、例えば、(1) 乳酸の重合体、(2) 乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー、(3) 乳酸と脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸とのコポリマー、(4) 乳酸と他の脂肪族多価カルボン酸とのコポリマー、(5)

前記(1)～(4)の何れかの組み合わせによる混合物等が包含される。

【0006】本発明においては、ポリ乳酸に対して、脂肪族エステル成分を少なくとも35モル%含む生分解性脂肪族ポリエステルを混合することができる。この場合の脂肪族ポリエステルには、ヒドロキシ酸重縮合物、ラクトンの開環重合物及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸との重縮合物等が包含される。ヒドロキシ酸重縮合物としては、ヒドロキシ酸の重縮合物等が挙げられ、ラクトンの開環重合物としては、ポリカプロラクトン等が挙げられ、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸との重縮合体としては、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリ(ブチレンアジペート/テレフタレート)等が挙げられる。ポリ乳酸に対する生分解性脂肪族ポリエステルの混合割合は、両者の合計量に対して、50重量%以下、好ましくは5～30重量%である。

【0007】本発明では、融点が130～180℃、好ましくは140～180℃であるポリ乳酸を主成分とする樹脂の使用が好ましい。

【0008】上記乳酸の重合体の具体例としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの環状2量体であるL-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド又はそれらの混合物から構成される重合体を挙げるができる。

【0009】ポリ乳酸の製造方法の具体例としては、例えば、乳酸又は乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法(例えば、米国特許第5,310,865号に示されている製造方法)、乳酸の環状2量体(ラクチド)を重合する開環重合法(例えば、米国特許2,758,987号に開示されている製造方法)、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状2量体、例えば、ラクチドやグリコリドとε-カプロラクトンを、触媒の存在下、重合する開環重合法(例えば、米国特許4,057,537号に開示されている製造方法)、乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸の混合物を、直接脱水重縮合する方法(例えば、米国特許第5,428,126号に開示されている製造方法)、ポリ乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸とポリマーを、有機溶媒存在下に縮合する方法(例えば、欧州特許公報第0712880A2号に開示されている製造方法)、乳酸を触媒の存在下、脱水重縮合反応を行うことによりポリエステル重合体を製造するに際し、少なくとも一部の工程で、固相重合を行う方法、等を挙げることができるが、その製造方法は、特に限定されない。また、少量のグリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良く、又ポリイソシアネート化合物等のような結合剤(高分子鎖延長剤)を用いて分子

量を上げてよい。

【0010】本発明で用いるポリ乳酸は、上述したポリ乳酸を主成分とする樹脂の中で特に後述する方法により求められる融点を有するものである。

【0011】本発明により発泡性粒子を製造する方法においては、①上記の通り融点を示すポリ乳酸を主成分とする樹脂を使用すること、②該樹脂を融点以上に加熱し溶融させること、③次いで該溶融させた樹脂をガラス転移温度以下に急冷することが樹脂粒子を作る上で重要であり、更に、④樹脂粒子に発泡能を付与するための発泡剤である二酸化炭素を含浸させる際の雰囲気温度条件、発泡剤含浸量条件の調整が重要である。本発明において、発泡性粒子を好ましく製造するには、まず、基材樹脂から樹脂粒子を作る。この樹脂粒子は、例えば、基材樹脂を押出機で該樹脂が十分溶融する温度以上に加熱して溶融混練した後、ストランド状に押出し、該ストランド状の押出物を水没させることにより急冷した後、適宜の長さに切断するか又はストランドを適宜長さに切断後または切断と同時に、急冷することによって非結晶状態または低結晶状態の示差走査熱量測定における発熱量が15J/g以上のものを得ることができる。その他、基材樹脂から樹脂粒子を製造する方法としては、基材樹脂を押出機で該樹脂が十分溶融する温度以上に加熱して溶融混練した後、板状または塊状に押出し、該押出物を冷却プレスやミスト冷却装置等により急冷した後、該冷却樹脂を破碎したり、格子状に破断することによっても得ることができる。基材樹脂から得られた樹脂粒子の1個当たりの重量は、0.05～10mg、好ましくは1～4mgにするのがよい。該粒子重量が前記範囲より小さくなると、その樹脂粒子の製造が困難になる。また該樹脂粒子の形状は特に制約されず、柱状(ペレット状)の他、球形状、棒状等の各種の形状であることができる。

【0012】本発明においては、前記のようにして樹脂粒子を得るための板状基材樹脂や塊状基材樹脂を得るために又はストランド状に押出して樹脂粒子を得るために、溶融状態にあるポリ乳酸を主成分とする樹脂を冷却して固形化する場合、その冷却は前記の通り急冷により行い、得られる樹脂粒子を低結晶状態又は非結晶状態のものにする。この場合の冷却速度は、おおむね2000℃/分以上、好ましくは3000℃/分以上であり、その上限値は、特に制約されないが、通常、10000℃/分程度である。また、得られる樹脂粒子の結晶化度は、好ましくは20%以下、更に好ましくは10%以下であり、その下限値は、特に制約されないが、通常、0%程度である。本明細書において樹脂粒子の結晶化度は理学電気工業(株)製のX線回析装置を使用して測定し、得られたチャートの結晶ピーク面積とピーク総面積との比率から求められる。上記の急冷処理によって得られた、低結晶状態又は非結晶状態の樹脂粒子は、示差走査熱量測定におけるDSC曲線において15J/g以上

の発熱ピークを示す。即ち、示差走査熱量測定における発熱量が15 J/g以上の樹脂粒子とは本来融点を示す結晶性のポリ乳酸を主成分として含むものであり、急冷処理により、低結晶状態又は非結晶状態にあるものを指す。樹脂粒子の該発熱量は15~50 J/g、更に20~45 J/gであることが好ましく、上限はおおむね80 J/gである。この樹脂粒子の該発熱量は低結晶状態又は非結晶状態のポリ乳酸の2℃/分の昇温過程における結晶化に基づく発熱量である。尚、本明細書において示差走査熱量測定における発熱量は、JIS K7122-1987に準拠して測定され、樹脂粒子1~4 mgを示差走査熱量計によって2℃/分の昇温速度で200℃まで昇温したときに得られるDSC曲線の発熱ピーク面積から求められる。

【0013】基材樹脂を上記の通り押出機で熔融混練しストランド状等に押出す工程において、基材樹脂が吸湿性を有するもの場合、基材樹脂を予め乾燥させておくことが好ましい。多量の水分を保有した樹脂を押出し機に投入すると、樹脂粒子中に、それを発泡させたときに発泡粒子の気泡の均一性に悪影響を及ぼす気泡が混入したり、押出機で熔融混練する場合に基材樹脂の物性低下が起こりメルトフローレイト(MFR)が極端に大きくなってしまう虞がある。樹脂の劣化を抑制するために、ベント口付き押出し機を使用して、真空吸引して基材樹脂から水分を除去する方法も採用できる。また、前記押出温度条件の上限温度についても基材樹脂のMFRが極端に大きくならないように条件を設定する。

【0014】前記基材樹脂は、例えば、黒、灰色、茶色、青色、緑色等の着色顔料又は染料を添加して着色したものであってもよい。着色した基材樹脂より得られた着色樹脂粒子を用いれば、着色された発泡粒子及び成形体を得ることができる。着色剤としては、有機系、無機系の顔料、染料などが挙げられる。このような、顔料及び染料としては、従来公知の各種のものを用いることができる。また、基材樹脂には、気泡調整剤として、例えばタルク、炭酸カルシウム、ホウ砂、ほう酸亜鉛、水酸化アルミニウム等の無機物をあらかじめ添加することが\*

$$3 < \text{雰囲気温度} [^{\circ}\text{C}] \leq -2.5X + 55$$

(1)

前記式中、Xは樹脂粒子への二酸化炭素の含浸量〔重量%〕を示す。雰囲気温度が3℃未満では、工業生産する上での設備上の問題が発生するおそれがあり、また、低温での二酸化炭素含浸設備、発泡性粒子保存設備もさることながら、該温度で二酸化炭素が含浸された発泡性粒子を発泡させた場合に、得られる発泡粒子の独立気泡率が低下したり、見かけ密度のばらつきが大きくなることがあり、成形形状再現性、発泡粒子相互の融着性が良好な発泡粒子を得ることが難しい。一方、雰囲気温度が(-2.5X+55)を超えると、結晶性の高いポリ乳酸では極度な結晶化の進行により発泡倍率の向上が期待できなくなり、見かけ密度の小さい発泡粒子が得られな※50

\*できる。基材樹脂に着色顔料、染料又は無機物等の添加剤を添加する場合は、添加剤をそのまま基材樹脂に練り込むこともできるが、通常は分散性等を考慮して添加剤のマスターバッチを作り、それと基材樹脂とを混練することが好ましい。着色顔料又は染料の添加量は着色の色によっても異なるが、通常、基材樹脂100重量部に対して0.001~5重量部とするのが好ましい。無機物を基材樹脂に添加することにより、発泡倍率の向上効果を得ることができる。また、本発明では、難燃剤、帯電防止剤、耐候剤、増粘剤等の添加剤の混合も可能である。

【0015】尚、製品が使用後に廃棄されることを想定すると、顔料及び気泡調整剤等の添加剤の高濃度添加は好ましくない。また、得られた樹脂粒子は高温、高湿条件下を避けて加水分解が進行しないような環境下で保存することが好ましい。

【0016】次に、前記のように得られる樹脂粒子には、発泡剤として二酸化炭素を含浸させて発泡性粒子とする。この場合の樹脂粒子に二酸化炭素を含浸させる方法としては、樹脂粒子に密閉容器内で二酸化炭素を含浸させて発泡性粒子を得る方法を好ましく採用できる。また、他の方法として、樹脂粒子を密閉容器内において二酸化炭素の存在下で分散媒に分散させるとともに、その内容物を温度調整しつつ攪拌して、その粒子内に二酸化炭素を含浸させる方法等を用いることもできる。樹脂粒子に対する二酸化炭素の含浸は、樹脂粒子が入れられている密閉容器内に二酸化炭素を通常、5~100 kgf/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲になるように圧入することにより実施される。

【0017】本発明により樹脂粒子に二酸化炭素を含浸させる場合、その雰囲気温度(℃)は、下式を満たすことが必要である。尚、該雰囲気温度は密閉容器内に分散媒を使用せず樹脂粒子を入れて二酸化炭素を含浸させる場合は、樹脂粒子雰囲気気体の温度であり、密閉容器内に分散媒と共に樹脂粒子を入れて二酸化炭素を含浸させる場合は、該分散媒の温度である。

【数3】

※くなる可能性がある。また、得られた発泡粒子を型内に加熱成形しようとする場合、発泡粒子の膨張性、発泡粒子相互の融着性が低下して良好な発泡粒子成形体を得られない虞れがある。尚、二酸化炭素を樹脂粒子へ含浸させる際の雰囲気温度は、更に(-2.7X+55) [℃]以下、特に(-3.0X+55) [℃]以下であることが好ましい。本発明においては、特に、前記樹脂粒子への二酸化炭素の含浸量Xが2.5~20重量%、更に2.5~17重量%であることが好ましい。含浸量が2.5重量%未満の場合は、十分に樹脂粒子を発泡させられない虞があり、一方、含浸量が20重量%を超える場合は、得られた発泡粒子の型内成形時の膨張性や融着

性が不十分となる虞がある。これは、樹脂粒子の結晶化が進行し易くなるためと考えられる。また、樹脂粒子への二酸化炭素含浸工程における樹脂粒子雰囲気中の二酸化炭素の圧力は、目的とする発泡粒子の発泡倍率によっても変わってくるが、通常は $5 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$  \*  
二酸化炭素含浸量(重量%)=

$$\frac{\text{樹脂粒子に含浸した二酸化炭素の重量(g)} \times 100}{\text{二酸化炭素含浸前の樹脂粒子の重量(g)} + \text{樹脂粒子に含浸した二酸化炭素の重量(g)}} \quad (2)$$

上式における樹脂粒子に含浸した二酸化炭素の重量は二酸化炭素含浸前後の樹脂粒子の重量差から求められ、樹脂粒子の重量測定は $0.0001 \text{ g}$ の位まで計測することとする。本発明方法によって得られる発泡粒子は、二酸化炭素含浸量にもよるが、おおむね $(T \text{ g} [^{\circ}\text{C}] - 65) ^{\circ}\text{C}$ 以下程度の結晶化の進まない温度条件下で且つ、おおむね $5 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$ の圧力条件下にて保存することにより、好ましく保管することができる。

【0019】本発明で得られる発泡性粒子は、発泡粒子成形体用原料として用いられる。本発明による発泡性粒子を用いて発泡粒子成形体とするには、該発泡性粒子を加熱して発泡粒子とした後、この発泡粒子を型内に充填し、加熱し、融着させればよい。発泡性粒子を発泡させる方法としては、その樹脂粒子を加熱軟化させて発泡させる方法が好ましく採用できる。即ち、二酸化炭素が含浸している発泡性粒子を加熱し、これを発泡させる。発泡させるための加熱媒体としては、水蒸気、加熱調整した空気や窒素等が挙げられるが、通常は水蒸気が用いられる。発泡性粒子を加熱し発泡させる方法としては、従来公知の方法が採用できるが、通常は密閉容器内に発泡性粒子を充填し水蒸気を導入して発泡させる。尚、密閉容器にはわずかに内部の圧力をリークさせる開孔弁が備わっていると、密閉容器内の空気が排除でき、密度が均一な発泡粒子が得られ易い。二酸化炭素が含浸している樹脂粒子を加熱する際の温度、すなわち発泡温度は、通常、基材樹脂の(ガラス転移温度 $-30^{\circ}\text{C}$ ) $\sim$ (ガラス転移温度 $+60^{\circ}\text{C}$ )、好ましくは(ガラス転移温度 $-10^{\circ}\text{C}$ ) $\sim$ (ガラス転移温度 $+40^{\circ}\text{C}$ )である。発泡温度が前記範囲より低いと、十分な発泡が起こり難く、また前記範囲より高いと発泡粒子の独立気泡率が低下してしまい良好な成形性を示す発泡粒子が得られにくいといった問題が発生する。

【0020】本発明における発泡性粒子から得られる発泡粒子は、見かけ密度が $0.015 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.015 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ であることが更に好ましい。密度が前記範囲より大きい場合は、発泡粒子の密度のばらつきが大きくなり易く、型内にて加熱成形の際の発泡粒子の膨張性、融着性にばらつきが生じ、その結果、得られる発泡粒子成形体の物性低下の虞がある。一方、該密度が前記範囲より小さい場合、発泡倍率が比較的高いために、成形収縮率が大きな※50

\*であり、含浸時間は10分間 $\sim$ 24時間である。

【0018】本明細書において二酸化炭素の含浸量(重量%)は次式によって求められる。

【数4】

10※成形体となる虞がある。尚、得られた発泡粒子高温、高温条件下を避けて加水分解しないような条件下で保存することが好ましい。

【0021】本明細書において発泡粒子の見かけ密度は、 $23^{\circ}\text{C}$ のエタノールの入ったメスシリンダーを用意し、該メスシリンダーに相対湿度 $50\%$ 、 $23^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$ の条件にて2日放置した $500$ 個以上の発泡粒子(発泡粒子群の重量 $W1$ )を金網などを使用して沈めて、エタノール水位上昇分より読みとられる発泡粒子群の容積 $V1 (\text{cm}^3)$ にてメスシリンダーに入れた発泡粒子群の重量 $W1 (\text{g})$ を割り算することにより求める( $W1/V1$ )。

【0022】また、発泡性粒子から得られる発泡粒子の嵩密度は $0.01 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。本明細書において発泡粒子の嵩密度は、空のメスシリンダーを用意し、該メスシリンダーに相対湿度 $50\%$ 、 $23^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$ の条件にて2日放置した $500$ 個以上の発泡粒子(発泡粒子群の重量 $W2$ )を入れたときメスシリンダーの目盛りが示す容積(嵩体積) $V2 (\text{cm}^3)$ にてメスシリンダーに入れた発泡粒子群の重量 $W2 (\text{g})$ を割り算することにより求める( $W2/V2$ )。

【0023】更に、該発泡粒子の平均気泡径は、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $30 \sim 400 \mu\text{m}$ である。該気泡径が前記範囲より小さいと、加熱成形時において膜強度が弱すぎるために破泡等が生じ、養生回復性の悪い成形体となる。また、該気泡膜厚が前記範囲より大きいと加熱発泡時において膜強度が強すぎるために、十分な膨張が生じず、表面平滑性の劣った成形体となってしまう。本明細書において、発泡粒子の平均気泡径は、発泡粒子を略二分割し、その発泡粒子断面に存在する全ての気泡の最大径を求め、この操作を $10$ 個以上の発泡粒子について行ない、求められた該最大径の算術平均値をもって平均気泡径とする。

【0024】発泡粒子成形体を製造するには、発泡粒子を型内に充填した後に、スチーム、熱風等の加熱媒体により該発泡粒子を加熱して成形を行うことが好ましい。この加熱成形により発泡粒子は相互に融着し、一体となった発泡成形体を与える。この場合の成形用の型としては慣用の金型や特開 $2000-15708$ に記載の連続成形装置に使用されているスチールベルトが用いられ

る。また、加熱手段としては、通常スチームが用いられ、その加熱温度は発泡粒子表面が溶融する温度であればよい。

【0025】発泡粒子成形体を製造する場合、型内に供する発泡粒子に予め空気、窒素、二酸化炭素等の無機ガスにより気体を付与しておくことが好ましい。又、ブタン等の有機ガスも使用できる。気体を付与した発泡粒子を成形用発泡粒子として用いることにより、発泡粒子の\*

気体量 (mol /1000g 発泡粒子) =

$$\frac{\text{気体増加量 (g)} \times 1000}{\text{気体の分子量 (g/mol)} \times \text{発泡粒子重量 (g)}} \quad (3)$$

前記式中の気体増加量 (g) は次のように求める。成形機に充填される気体を付与することにより内部圧力が高められた発泡粒子を500個以上取り出して60秒以内に相対湿度50%、23℃の大気圧下の恒温室内に移動し、その恒温室内の秤に乗せ、該発泡粒子を取り出して120秒後の重量を読み取る。このときの重量をQ (g) とする。次に、該発泡粒子を相対湿度50%、23℃の大気圧下の同恒温室内にて240時間放置する。20 発泡粒子内の高い圧力の気体は時間の経過とともに気泡膜を透過して外部に抜け出すため発泡粒子の重量はそれに伴って減少し、240時間後では平衡に達しているため実質的にその重量は安定している。上記240時間後の該発泡粒子の重量を同恒温室内にて測定し、このときの重量をS (g) とする。上記のいずれの重量も0.0001gまで読み取るものとする。この測定で得られたQ (g) とS (g) の差を(3)式中の気体増加量 (g) とする。また、発泡粒子成形体を得るための他の方法としては発泡性粒子を直接型内に充填して加熱成形 30 する方法、即ち、発泡性粒子を発泡粒子とし該発泡粒子を成形するのではなく、発泡性粒子を型内にて発泡及び融着させて発泡粒子成形体を作る方法である。この方法は前述の発泡性粒子を発泡粒子として、該発泡粒子を型内成形する方法と比較して成形体の生産性には優れたものの得られる成形体の密度のばらつきが発生する虞がある。

【0027】発泡粒子成形体の形状は特に制約されず、その形状は、例えば、容器状、板状、筒体状、柱状、シート状、ブロック状等の各種の形状であることができる。また、寸法安定性、表面平滑性において優れたものである。発泡粒子成形体の密度 (g/cm<sup>3</sup>) は、好ましくは0.01~0.2g/cm<sup>3</sup>のものであり、成形体の外形寸法から求められる体積VM (cm<sup>3</sup>) にて成形体重量WM (g) を割り算する (WM/VM) ことにより求められる。

【0028】本発明において基材樹脂の融点及びガラス転移温度は J I S K 7121-1987 に準拠して測定する。基材樹脂の融点は、示差走査熱量測定によって得られる第2回目のDSC曲線から得られる、ピー※50

\*成形時の発泡性、成形性、回復性が向上する。該気体は、好ましくは0.3~4mol/(1000g発泡粒子)、更に好ましくは0.7~4mol/(1000g発泡粒子)の範囲内で付与する。

【0026】尚、本明細書において、発泡粒子の気体量 (mol/1000g発泡粒子) は以下のように求められる。

【数5】

※ク頂点の温度である。前記基材樹脂の示差走査熱量測定によって得られる第2回目のDSC曲線とは、基材樹脂1~5mgを、示差走査熱量計によって10℃/分の昇温速度で200℃まで昇温し(ここで、得られるDSC曲線を第1回目のDSC曲線という。)、次いで、200℃から10℃/分の降温速度で0℃まで降温する。その後、再度10℃/分の昇温速度で200℃まで昇温して得られるDSC曲線を第2回目のDSC曲線をいう。また、該基材樹脂にピーク頂点の温度が2つ以上現れる場合には、最も高温側側のピーク頂点温度を融点とする。

【0029】基材樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量測定によって得られる第2回目のDSC曲線から得られる、各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の中間点ガラス転移温度とする。

【0030】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0031】実施例1~3、5、比較例1~3

結晶性ポリ乳酸(株)島津製作所製ラクティ9030)とタルクとを押出機にて溶融混練した後、ストランド状に押出し、次いでこのストランドを約25℃の水中で降温速度3000℃/分以上で急冷固化させた後に切断して、直径約1.3mm、長さ約1.9mm、1個当たり約3mgの樹脂粒子を得た。なお、タルクは2000ppmとなるように添加した。次に、5Lの内容積を有するオートクレーブ内を表1に示す雰囲気温度に調整した後、この樹脂粒子1000gを投入した。二酸化炭素を圧力調整弁を介してオートクレーブ内に圧入し、オートクレーブ内の圧力を表1に示す圧力に調整し、15時間保持した。次に、オートクレーブ内の炭酸ガスを抜き出した後、樹脂粒子を取出した。この樹脂粒子の炭酸ガス(二酸化炭素)含浸量を表1に示す。この炭酸ガスが含浸した樹脂粒子を、密閉容器内に充填した後、水蒸気を導入して表1に示す温度に加熱し、膨張発泡した発泡粒子を得た。この発泡粒子の見かけ密度等を表1に示す。尚、上記実施例にて得られた発泡粒子の独立気泡率

は各実施例において5回づつ独立気泡率の測定を行なったが、全て80%以上のものであった。また、発泡粒子の見かけ密度のばらつきも小さいものであり、各実施例において5回づつ見かけ密度を測定したが表1に示した見かけ密度の±5%の範囲内に全てが納まっていた。本明細書において発泡粒子の独立気泡率は、ASTM D-2856-70 [1976再認定] の手順Cに準じて、嵩体積約25cm<sup>3</sup>の発泡粒子サンプルを使用して求められる値である。得られた発泡粒子を密閉容器内に充填し、二酸化炭素にて加圧し、表2に示す二酸化炭素を発泡粒子へ含浸させた後、200×250×10mmの金型に充填し、表2に示す温度の水蒸気で加熱成形した。得られた成形体は30℃で24時間養生した。得られた発泡粒子成形体の密度を表2に示す。

#### 【0032】実施例4

結晶性ポリ乳酸（株）島津製作所製ラクティ9030）とタルクとを押出機にて溶融混練した後、ストランド状に押出し、次いでこのストランドを約25℃の水中\*

\*で降温速度3000℃/分以上で急冷固化させた後に切断して、直径約1.3mm、長さ約1.9mm、1個当たり約3mgの樹脂粒子を得た。なお、タルクは2000ppmとなるように添加した。次に、5Lの内容積を有するオートクレーブ内を表1に示す雰囲気温度に調整した後、この樹脂粒子1000gを投入した。二酸化炭素を圧力調整弁を介してオートクレーブ内に圧入し、オートクレーブ内の圧力を表1に示す圧力に調整し、15時間保持した。次に、オートクレーブ内の炭酸ガスを抜き出した後、樹脂粒子を取出した。この樹脂粒子の炭酸ガス（二酸化炭素）含浸量を表1に示す。得られた炭酸ガス含浸発泡性粒子を200×250×10mmの金型に充填し、表2に示す温度の水蒸気で加熱成形した。得られた成形体は30℃で24時間養生した。得られた発泡粒子成形体の密度を表2に示す。

#### 【0033】

【表1】

番号	基材樹脂		樹脂粒子 発熱量 J/g	CO <sub>2</sub> 含浸条件			発泡条件 発泡温度 (℃)	発泡粒子の性状	
	T <sub>g</sub> (℃)	T <sub>m</sub> (℃)		温度 (℃)	圧力 (MPa)	CO <sub>2</sub> 含浸量 (重量%)		発泡粒子 見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均 気泡径 (μm)
実施例1	60	149	30	10	2	7.8	68	0.089	170
実施例2	60	149	30	10	2	7.8	80	0.040	280
実施例3	60	149	30	10	3	14.2	80	0.058	15
実施例4	60	149	30	10	3	14.2	—	—	—
実施例5	60	149	30	30	2	6.2	80	0.067	240
比較例1	60	149	30	40	3	6.2	96	0.190	110
比較例2	60	149	30	50	3	4.7	90	0.280	90
比較例3	60	149	30	50	3	4.7	80	0.840	80

#### 【0034】

※ ※【表2】

番号	付与した 気体	気体の 含浸量 (重量%)	気体の含浸量 (mol/1000g 発泡粒子)	成形温度 (℃)	成形体密度 (g/cm <sup>3</sup> )	融着性	外観
実施例1	CO <sub>2</sub>	5.6	1.3	114	0.087	○	○
実施例2	CO <sub>2</sub>	8.7	2.2	114	0.050	○	○
実施例3	CO <sub>2</sub>	11.3	2.9	120	0.063	○	○
実施例4	—	—	—	120	0.068	○	○
実施例5	CO <sub>2</sub>	8.1	2.0	120	0.057	○	○
比較例1	CO <sub>2</sub>	2.6	0.6	114	測定不可	×	×
比較例2	CO <sub>2</sub>	2.2	0.5	120	測定不可	×	×
比較例3	CO <sub>2</sub>	0.4	0.1	120	測定不可	×	×

【0035】尚、表2における成形体の融着性及び外観は以下の基準にて評価した。

（融着性）

○：成形体を折り曲げて破断させ、成形体破断面の観察したところ発泡粒子の材料破壊が確認できた。

×：成形体を金型内から空気圧を利用して取り出そうとしたところ、成形体を構成している発泡粒子同士の表面において界面剥離が起こり、成形体が崩れてしまった。★50

★（外観）

○：表面平滑性、金型形状再現性に優れ良好なものであった。

×：成形体を金型から取り出すことができない程、発泡粒子相互の融着性に劣り、多数の表面凹凸が発泡粒子間に存在することを、金型が開かれた状態で確認できた。参考までに表1に示したCO<sub>2</sub>含浸時の雰囲気温度、CO<sub>2</sub>含浸量X及び-2.5X+5.5又は-2.7X+5

5の値を表3に示した。

【0036】

\*【表3】

\*

	CO <sub>2</sub> 含浸量：X (重量%)	雰囲気温度 (℃)	-2.5X+55 (℃)	-2.7X+55 (℃)
実施例1	7.8	10	35.5	33.9
実施例2	7.8	10	35.5	33.9
実施例3	14.2	10	19.5	16.7
実施例4	14.2	10	19.5	16.7
実施例5	2.6	10	48.5	48.0
実施例6	6.2	30	39.5	38.3
比較例1	6.2	40	39.5	38.3
比較例2	4.7	50	43.3	42.3
比較例3	4.7	50	43.3	42.3

【0037】

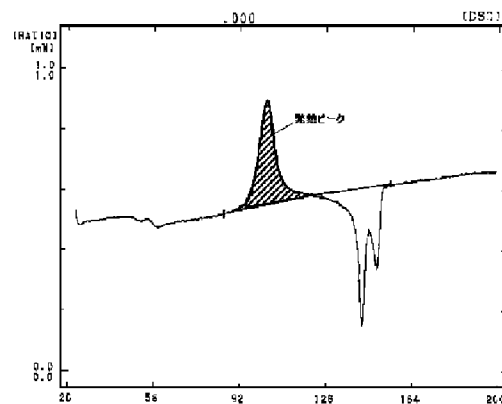
【発明の効果】本発明の製造方法によれば、成形形状、発泡粒子融着性の良好なポリ乳酸発泡粒子成形体を与える発泡粒子を得ることのできる発泡性に優れた発泡性粒子が得られる。本発明の製法にて得られた発泡性粒子を原料として得られる発泡粒子は、見かけ密度のばらつきが小さく、独立気泡率も高いものであり、また最終的に得られる発泡粒子成形体は、軽量性、寸法安定性、※

※緩衝性及び機械的強度に優れ、緩衝材、包装資材等として好適に使用されると共に、生分解性を有しているためその後の廃棄処分が容易となるなどその産業的意義は多大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例及び比較例で使用了樹脂粒子の発熱ピークを示すDSC曲線である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坂口 正和  
栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジ  
エイエスピー鹿沼研究所内

(72)発明者 所 寿男  
栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジ  
エイエスピー鹿沼研究所内

Fターム(参考) 4F074 AA68 BA32 CA34 DA32 DA33